

DIE WIRKUNG VON
MONOAETHANOLAMINDIGLYKOLATHALTIGEN ZAHNPASTEN
AUF DIE VERRINGERUNG DER ZAHNSTEINABLAGERUNG

VON

ERNST GERBER

Mainz 1963

Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten der
Johannes Gutenberg-Universität zu Mainz
Direktor: Professor Dr. Dr. Martin Herrmann

DIE WIRKUNG VON
MONOAETHANOLAMINDIGLYKOLATHALTIGEN ZAHNPASTEN
AUF DIE VERRINGERUNG DER ZAHNSTEINABLAGERUNG

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde der
Hohen Medizinischen Fakultät der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

ERNST GERBER

Zahnarzt

aus Wiesbaden-Biebrich

Mainz

1963

Dekan : Professor Dr. Wagner
Referent : Professor Dr. Kluczka
Tag der mündl. Prüfung : 10. Dezember 1963



Gesamtherstellung : DITTERS BÜRODIENST
MAINZ, Augustinerstr. 64-66
Telefon 24293

MEINEN LIEBEN ELTERN

EINLEITUNG

Die Entfernung des Zahnsteins ist zurzeit ein Problem, um das sich die zahnärztliche Wissenschaft sowie Praxis in starkem Maße bemühen. Andererseits ist die Neubildung des Zahnsteins zu verhindern eine Aufgabe, die zahlreiche Wissenschaftler des In- und Auslandes zu lösen versuchen. Durch den Zusatz von bestimmten Agentien in Mundwässern, Zahnpulvern, Zahnpasten und dergl., ja sogar Kautabletten wurden nach Türkheim (24) mit einbezogen, versuchte man, auf chemischem Wege die Zahnsteinbildung zu verhindern. Leider hatten jedoch diese Mittel einen mehr oder weniger negativen Einfluß auf die Zahnhartsubstanz.

Die Chemische Fabrik Budenheim, Rudolf A. Oetker, ist nun Inhaberin eines Patents über zahnsteinlösende Mittel auf der Basis von diglykolalthaltigen Zahnpasten. Erfinder sind Dr. Pfrengle und Fr. Dr. Pietruck.

Herr Professor Dr. J. Kluczka beauftragte mich, in einer Versuchsreihe von 52 Probanden in einem Zeitraum eines Jahres die Wirksamkeit und die unter Umständen auftretenden negativen Einflüsse auf die Zahnhartsubstanz zu prüfen, während Wende (27) schon in einem Vorversuch an einem kleineren Patientenkreis eine gewisse Reduktion des Zahnsteins feststellen konnte.

Früher gingen die Meinungen über die Aetiologie des Zahnsteins sehr stark auseinander. Man machte u. a. Erkrankungen des Magendarmtraktes, der Lunge, sowie die Gicht für die Zahnstein- und Konkrementbildung an den Zähnen verantwortlich. Auch Arzneimittel sollten nach der enteralen Me-

dikation in Verbindung mit dem Speichel für eine verstärkte Zahnsteinbildung verantwortlich sein (Mombert 16). Heutzutage ist man sich dahingehend einig, daß nur das Zusammentreffen verschiedener Faktoren zur Zahnsteinbildung führen kann. Man erklärt sich die Bildung aufgrund chemischer Analysen dahingehend, daß sich zuerst organische Substanzen an den Zahn anlagern, und durch Calciumsalze langsam eine Inkrustation eintritt. Zurzeit gibt es nach Mühlhaus (14) über diese Inkrustierung vier Theorien.

1. Die Zahnsteinbildung ist ein kolloidal-chemischer Prozeß. Kolloidale Ausfällungen, wobei besonders dem Fibrin und Muzin die Aufgabe zukommt, die Aufrechterhaltung der übersättigten Calciumsalzlösung zu übernehmen, sind hierbei für die Zahnsteinbildung verantwortlich.

Es ist jedoch notwendig, eine strenge Scheidung der Begriffe "Zahnstein" und "subgingivale Konkremente" vorzunehmen. Der Zahnstein entsteht hauptsächlich aus dem Speichel unter der Mitwirkung von Mikroorganismen, die subgingivalen Konkremente hingegen aus dem serösen Exsudat einer pathologisch veränderten Gingiva.

2. Die Enzymtheorie. Hierbei soll ein Enzym, und zwar die Monophosphoesterase, die in Knochen und Knorpel vorkommt, nach Robinson (20) esterähnliche Verbindungen hydrolysieren. Da hierbei aus dem Speichel Phosphate abgespalten werden, soll es unter günstigen Bedingungen zur Zahnsteinbildung kommen. Besonders begünstigt wird der Vorgang durch desquamierter Epithelien.
3. Die dritte Theorie beruht nach Näslund (17) auf Mikroorganismen

leoptotrix- und strahlenpilzähnlicher Natur.

4. Die vierte und am weitesten verbreitete Theorie beruht auf der Ausfällung der Calciumsalze aus dem Speichel (Miller 15).

Hierbei wird besonders darauf hingewiesen, daß eine verstärkte Zahnsteinbildung im Bereich der Ausführungsgänge der Speicheldrüse liegt und sich besonders an den der Reinigung wenig zugänglichen Stellen festsetzt. Die Calciumsalze werden im Blut gelöst, in die Speicheldrüsen ausgeschieden und gelangen von dort über die Ausführungsgänge in die Mundhöhle, wo dann unter Entweichung von Kohlendioxyd folgende Fällungsreaktion stattfinden soll:



Miller (15) macht hier noch den Unterschied, daß der "Serumstein" von dem mit Calciumsalzen übersättigten Blut kommt, und der supragingivale Zahnstein direkt aus dem Speichel hervorgeht. Der subgingivale Zahnstein wird als Konkrement bezeichnet, da nach Mathis (13) und Kluczka (7) seine Entstehung der Steinbildung im Organismus sehr nahe kommt.

Matthis hat die Struktur des Zahnsteins genau untersucht. Mit Hilfe von Röntgendiagrammen und Interferenzbildern fand er, daß das Phosphatmineral des Zahnsteins ein Apatit ist. Es handelt sich nach Matthis beim Zahnstein um die gleiche Phosphorcalciumverbindung, die das Hartgewebe des menschlichen Körpers, also Knochen, Dentin und den Schmelz, ausmacht.

Was die Lokalisation des Zahnsteins betrifft, so unterscheidet man den schon erwähnten sub- und supragingivalen Zahnstein. Zuerst zeigt sich die Zahnsteinbildung in der Nähe des Zahnfleischrandes, um sich dann in der Richtung der Zahnkrone auszubreiten, wobei der supragingivale Zahnstein flockig, weich, gelblich-grau bis weiß, der subgingivale Zahnstein dagegen schwarz-braun und hart ist. Letzterer befällt hauptsächlich bei der Parodontitis marginalis chronica progressiva die Wurzeln der Zähne. Den weißen schmierigen Film, der auch in gutgepflegten Mundhöhlen angetroffen wird, bezeichnet Kantorowicz (5) als Vorstufe des Zahnsteins. Die Zahnsteinablagerungen begünstigen die Parodontitis marginalis chronica progressiva. Eine gewissenhafte, genaue Beseitigung der Konkremeente stellt nach Kluczka (6) die Einleitung jeglicher Therapie einer Zahnfleischerkrankung dar. Bei 90% aller an Parodontose erkrankten Patienten stellte Harnisch (3) eine starke Zahnsteinbildung fest. Die Hauptbestandteile des Zahnsteins sind Calciumphosphat und Calciumkarbonat; daneben sind noch kleinere Mengen von Kieselsäure und Calciumoxalat vorhanden. An organischen Substanzen sind nach Rosenthal (2) Porphyrin und Fibrin hauptsächlich vorhanden.

Über die Therapie der Zahnsteinbeseitigung und die Verhütung von Zahnsteinbildung werden verschiedene Methoden beschrieben. In erster Linie steht die mechanische Entfernung im Vordergrund, in zweiter Linie hat man sich bemüht, die Zahnsteinentfernung und -bildung auf chemischem Wege zu beeinflussen. In günstig gelagerten Fällen erreicht man jedoch nur eine Auflockerung des Zahnsteingefüges, und die mechanische Reinigung wird somit dann erleichtert. Es gibt, um den Zahnstein chemisch zu beseitigen, zwei Wege:

einmal die organischen, zum anderen die anorganischen Bestandteile herauszulösen.

Da wären als erstes die verschiedenen verdünnten Säuren zum Lösen der anorganischen Bestandteile zu nennen. Diese Säuren, wie z.B. Zitronensäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Milchsäure und dergl., greifen aber auch den Schmelz an und begünstigen dadurch dann ein Auftreten von kariösen Prozessen. La y (10) hat daraufhin CO_2 entwickelnde Zahnpasten benutzt und entdeckt, daß diese eine größere Wirkung als Neutralsalze haben, jedoch eine geringere als organische Säuren. In dem Mundhöhlenmilieu von pH^7 sind die Kalziumbikarbonate, die gebildet werden nach der Umsetzung:

$$\text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ ----- } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

löslicher und gestatten ein besseres Entfernen des Zahnsteins.

Ein weiterer Versuch wurde von Scheibe (23) dahingehend unternommen, den pH-Wert des Speichels zu beeinflussen. Man benutzte hierzu eine Paste, die Calciumbitartrat und kolloidale Kieselsäure enthält und eine Eiweiß-Kieselsäurekomplexverbindung mit den organischen Bestandteilen des Zahnbelags eingeht. Auch Leptotrix und Aktinomyces wurden aufgrund ihres pH-Wertes von 4,0 abgetötet.

Aber bereits ein pH-Wert von 5,0 wird von Rebel (22) als kritisch angesehen.

Ein weiteres Mittel zum Auflösen von Zahnstein fand man in der Amidosulfosäure, die jedoch bei einer Konzentration von 5% und darüber das Zahnschmelzoberhäutchen und die Zahnhartsubstanz angreift. Außerdem ist

sie nicht gewebsfreundlich (Mühlhaus 14).

Eine Versuchsreihe von Urbantschitsch (25) mit 6%-iger Sulforicinoleat-Lösung zeigte keine Veränderungen an dem Zahnfleisch. Es wurden jedoch eine deutliche Aufhellung und ein Zerfall des Zahnsteins beobachtet.

Das Sulforicinoleat ist ein Sulfierungsprodukt des Ricinusöls, das mit Natrium neutralisiert wurde und eine Emulsion mit den organischen Verbindungen, Schmutz, Schleimstoffen u.a. bewirkt.

Ein anderer Weg, die organischen Bestandteile aus dem Zahnstein ohne Zuhilfenahme starker Alkalien oder Säuren, die einen Angriff auf das Gewebe oder die Mundflora bewirken, zu lösen, ist die fermentative Verdauung. Lehr (11) benutzte hierbei Pepsin oder Pankreas-Extrakte. Solche Pasten aber, die eiweißlösende Fermente enthalten, sind durch die Bedingungen, unter denen die Fermentwirkung sich vollziehen soll, zu keiner großen Wirksamkeit fähig. Die Anlaufzeit bis zur optimalen Wirkung, die Wasserstoffionenkonzentration usw. sind in der kurzen Zeitspanne, in der sich das Mittel im Munde befindet, nicht ausreichend, den Kalkpanzer zu durchbrechen, die organische Substanz herauszulösen und den Zahnstein zur Auflösung zu bringen (Rosenthal und Heyemann 21).

Ein Versuch von Scheibe (23) lief darauf hinaus, mittels Tabletten eine 19%-ige Lösung aus Kaliumchlorat und Alaun im äquimolaren Verhältnis und einem pH-Wert von 3,7 herzustellen und so ein spezifisch wirkendes Mittel zu erhalten. Aber auch hier kam es zu einer Schädigung der Zahnhartsubstanz. Allerdings ist diese Lösung ein gutes Adstringens und Desinfiziens bei allen Gingividen und Stomatitiden.

Zusammenfassend möchte ich sagen, daß die bisher benutzten Substanzen, die eine Lösung des Zahnsteins herbeiführen sollten, entweder in der Wirkung zu gering oder aber für die Zahnhartsubstanzen schädlich waren. Die Mittel, die bisher die größte Wirkung aufweisen konnten, sind die Komplexbildner. Sie gehen eine komplexe Bildung mit dem Calcium im Zahnstein ein und lösen diesen auf. Dadurch wird das Gefüge gelockert, und es kann gewissermaßen zur Auflösung des Zahnsteins kommen. Die hauptsächlich benutzten Substanzen waren hierbei Kaliumborat, Kalziumcitrat und Natriumpolyphosphat (Lay 10).

Leider weisen die Phosphate einen schlechten Geschmack auf, und es kommt bei längerem Lagern in der Tube zur Zersetzung und damit zu ihrer Wirkungslosigkeit. Stark alkalische Lösungen von Di-Triglykolamidsäure weisen wohl eine gute Zahnsteinlöslichkeit auf, doch läßt der stark alkalische Geschmack ihre Beimischung zu den Zahnpflegemitteln nicht zu.

Die wasserlöslichen Salze der Diglykolsäure sollen jedoch eine sehr stark zahnsteinauflöckernde und -lösende Wirkung aufweisen, ohne die Zahnschmelze anzugreifen. Die Wirkung sowie die Unschädlichkeit einiger Zahnpasten auf dieser Basis zu untersuchen, ist nun die mir von Professor Dr. Kluczka gestellte Aufgabe. Es wurde eine zahnsteinlösende Paste folgender Zusammensetzung angewandt:

a)	1	%	Carboxymethylzellulose
	20	%	H ₂ O dest.
	28	%	Glycerin
	1,2	%	Aroma
	0,15	%	Saccharin
	5	%	Monoäthanolamindiglykolat
	2	%	Aerosil (SiO ₂)

20	%	Maddrell'sches Salz
20	%	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
6,6	%	Texapon

Ein Teil der Versuchspersonen erhielt eine Paste a), die der oben angegebenen Zusammensetzung entsprach; ein anderer Teil eine Paste b) folgender Zusammensetzung:

b)	1	%	Carboxymethylzellulose
	20	%	H_2O dest.
	28	%	Glycerin
	1,2	%	Aroma
	0,15	%	Saccharin
	5	%	Monoaethanolamindiglykolat
	2	%	Aerosil (SiO_2)
	40	%	Maddrell'sches Salz
	2,6	%	Texapon

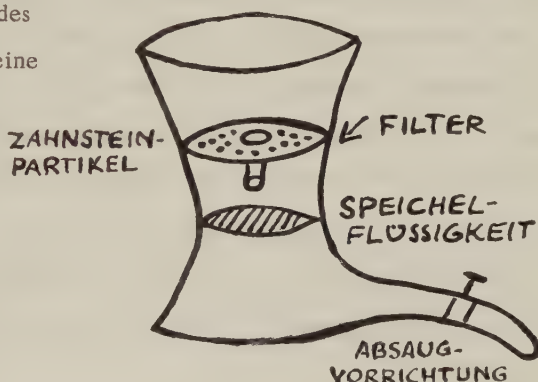
Eine dritte Pastenmischung c) bestand aus:

c)	0,7	%	Carboxymethylhydroxyäthylzellulose
	19,5	%	H_2O
	26,5	%	Glycerin
	0,15	%	Saccharin
	6,5	%	Monoaethanolamindiglykolat
	0,4	%	SnF_2
	0,6	%	Aroma
	2	%	Aerosil
	1	%	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	20	%	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	20	%	Maddrell'sches Salz
	2,65	%	Texapon

Bei einem Vorversuch kam es zuerst darauf an, die Menge des Zahnsteins zu ermitteln, die unter normalen Bedingungen bei Benutzung handelsüblicher Pasten entsteht. Es wurden hierfür gebräuchliche Handelszahnpasten auf Phos-

phatgrundlage angewandt. Nach $\frac{1}{4}$ Jahr wurde der Zahnstein, der sich in dieser Zeit gebildet hatte, mechanisch entfernt und quantitativ bestimmt. Da es auf die kleinsten Zahnsteinpartikelchen ankam, wurde folgende technische Versuchsanordnung getroffen.

Es wurde zum Auffangen des abgekratzten Zahnsteins eine Nutsche nach Abbildung verwendet.



Der Patient spülte den abgekratzten Zahnstein in diese "Nutsche", während mittels einer Wasserstrahlpumpe Speichel, Blut und Spülflüssigkeit abgesaugt wurden. Die festen Bestandteile blieben auf dem Papierfilter liegen. Nachdem die Filter 12 Stunden im Trockenschrank belassen worden waren, stellte man das Gewicht des Zahnsteins fest. -

Nachdem im 1. Vierteljahr die Zahnsteinmenge ermittelt wurde, die nach Benutzung einer handelsüblichen Paste sich ergab, fanden im 2. Vierteljahr die eingangs erwähnten Versuchspasten a) und b) bei denselben Personen Anwendung. Der Zahnstein wurde in der beschriebenen Weise gewonnen. Im 3. Vierteljahr wurde außer Paste a) und b) noch eine dritte Paste c) benutzt und der Zahnstein gewonnen.

Bezüglich der Gewinnung der Messungsreihen muß erwähnt werden, daß

nach Möglichkeit die Nebenbedingungen in allen Reihen gleich gehalten wurden. Dies besagt, daß die Entfernung des Zahnsteins immer nur durch ein und dieselbe Person durchgeführt wurde. Die Probanden selbst stellten sich freiwillig zur Verfügung und kamen aus allen sozialen Schichten. Es wurde kein Unterschied zwischen Rauchern und Nichtrauchern gemacht. Die Verteilung der Zahnpaste erfolgte alternativ, d.h. es wurden den 51 Probanden abwechselnd die Paste a) (25 Personen) und die Paste b) (26 Personen) zur Verfügung gestellt. Den Probanden wurde nur zur Auflage gemacht, sich 3 x täglich nach der Mahlzeit mit der betreffenden Paste die Zähne zu putzen und vor dem Ausspülen die Lösung noch einige Sekunden im Munde zu belassen. Hierdurch sollte bezweckt werden, daß die zu untersuchende Paste den gleichen Bedingungen unterworfen sein soll wie die handelsüblichen Pasten bei der täglichen Mundpflege. -

Zur statistischen Auswertung wurde folgende Methodik angewandt:

Von jedem einzelnen Fall wurden die Ergebnisse tabellarisch niedergelegt. Dann wurde für jeden Probanden die Differenz x_i zwischen den gefundenen Zahnsteinmengen nach Anwendung der handelsüblichen und nach Anwendung der Versuchspaste gebildet.

Aus diesen Differenzen x_i wurden Durchschnittswert, Standardabweichung und Standardabweichung des Mittelwertes errechnet.

Durchschnittswert	$\bar{x} = 1/n (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{\sum_i x_i}{n}$
Standardabweichung	$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$

Standardabweichung d. MW. $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Es wurde dann geprüft, ob sich der Durchschnittswert der Differenzen $\bar{x}$ signifikant von einem hypothetischen 0-Wert unterschied, indem festgestellt wurde, ob der absolut genommene Durchschnittswert der Differenzen größer war als das Produkt aus der Standardabweichung des Mittelwertes und dem der angegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit (IW) entsprechenden t-Wert. In Formel: $\bar{x} > s_{\bar{x}} \cdot t$ wurde für den jeweiligen Freiheitsgrad ($n - 1$) in den Kollerschen Tafeln, S.37, abgelesen.

Als IW wurden 0,27% zugrunde gelegt. Wenn bei 0,27% keine Signifikanz erreicht wurde, wandten wir die in der Literatur ebenfalls oft benutzte IW von 1% an. Die IW besagt, daß in 1% bzw. 0,27% aller Versuche mit gleicher Fallzahl Durchschnittswerte von Differenzen außerhalb der jeweils ermittelten Bereiche ($\pm s_{\bar{x}} \cdot t$) bei Gültigkeit der 0-Hypothese (kein Unterschied zw. den Zahnsteinmengen) auch zufällig gefunden werden. Diese geringe Wahrscheinlichkeit wird vernachlässigt.

Beispiel:

- | | |
|--|---------|
| 1. Zahl der Fälle (n) | = 25 |
| 2. Durchschnittswert der Differenzen $\bar{x}$ | = - 7,6 |
| 3. Standardabweichung s | = +11,0 |
| 4. Standardabweichung des Mittelwertes $s_{\bar{x}}$ | = + 2,2 |
| 5. Bei 24 Freiheitsgraden und
bei IW von 0,37% t | = 3,34 |
| 6. Produkt aus $s_{\bar{x}}$ und t | = 7,35 |

- 7,6 > 7,4, also ist die Differenz von 7,6 mit einer IW von 0,27% gesichert.

Der eben geschilderte Test hat 2 Voraussetzungen: Erstens, daß es sich um eine zufällige Stichprobe aus der Grundgesamtheit handelt, zweitens, daß die Verteilung in der Grundgesamtheit der Gauß'schen Normalverteilung entspricht. Da wir dies in unserem Falle nicht ohne weiteres voraussetzen können, wenden wir außerdem den sogenannten Vorzeichen-Test an, der an keine Voraussetzung gebunden ist.

Die Differenzen zwischen den Zahnsteinmengen weisen teils positive, teils negative Vorzeichen auf. Falls kein Unterschied in der Wirkung der Zahnpasten bestände, ist zu erwarten, daß bei einer großen Zahl von Prüfungen positive und negative Vorzeichen in gleicher Zahl aufträten.

Träfe also diese Hypothese zu (pos. Vorzeichen:negativ. Vorzeichen = 1:1), dann wären die in unseren Gruppen gefundenen Abweichungen der Vorzeichen von dieser Erwartung nur zufällige Schwankungen des gewissermaßen wahren Verhältnisses 1:1 oder 50%:50%.

Mit Hilfe der Koller'schen Tafeln (S. 21) wurden die zulässigen Zufallabweichungen positiver Vorzeichen vom Erwartungswert (= 50% aller Vorzeichen der Gruppe) ermittelt und mit der tatsächlichen Abweichung (= Zahl der pos. Vorzeichen) verglichen. Auch hier wurde die IW (0,27% oder 1%) jeweils angegeben.

Beispiel:

Zahl der Vorzeichen in der Gruppe = 23 Vorzeichen
(Fälle mit Differenz 0 werden nicht mitgezählt)

Erwartungswert positiver Vorzeichen = 11,5 pos. Vorzeichen
(= 50% aller Vorzeichen)

Untere zulässige Zufallsabweichung vom Erwartungswert b. IW 0,27%	= 4,1 pos. Vorzeichen i.d. Gruppe
Tatsächliche Zahl pos. Vorzeichen	= 4 pos. Vorzeichen i.d. Gruppe

Also ist die tatsächliche Zahl positiver Vorzeichen geringer als die der unteren zulässigen Zufallsabweichung entsprechende Zahl. Der Unterschied ist damit signifikant.

IN VITRO-VERSUCHE

Obwohl in dem klinischen Befund der Schwerpunkt der Untersuchung lag, versuchte ich noch, das Ergebnis durch in vitro-Versuche zu ergänzen. Mir war dabei klar, daß man das Milieu der Mundhöhle nur sehr schlecht reproduzieren kann, auch der Faktor der Austrocknung und sonstige Veränderungen des extrahierten Zahnes lassen solche Versuche sehr problematisch erscheinen.

Versuch I

35 extrahierte, stark mit Zahnstein inkrustierte Zähne wurden in eine 5%ige Lösung MAA-Diglykolat von Raumtemperatur gelegt. Die Lösung wurde alle 24 Stunden erneuert.

Versuch II

Um quantitativ den Einfluß auf den Schmelz zu erfassen, wurde der Zahnschmelz von 15 extrahierten Zähnen abgekratzt, fein gemahlen und der Einwirkung einer 5%-igen MAA-Diglykolat-Lösung ausgesetzt. Die Lösung wurde über 14 Tage stehen gelassen.

Versuch III

Ein weiterer Versuch wurde mit pulverisierten Proben von Zahnstein vorgenommen. In einem Reagenzglas wurde das Pulver einer Lösung von 5%-igem MAA-Diglykolat zugesetzt.

RESULTATE DER IN VITRO-VERSUCHE

Versuch I

Von den 35 extrahierten Zähnen, die sich in der MAA-Diglykolat-Lösung befanden, lösten sich nach 24 Stunden bei 15 Zähnen die Inkrustationen, nach 48 Stunden bei weiteren 12 Zähnen, nach 6 Tagen war bei den 27 Zähnen der Zahnstein, mit Ausnahme zweier großer Schollen, die nur eine gewisse weichere Hülle aufzuweisen hatten, aufgelöst. Nach Ablauf von 10 Tagen waren auch die zwei großen Schollen aufgelöst und die restlichen 8 Zähne, deren Zahnstein subgingivalen Ursprungs war, zeigten wohl einen gewissen Grad von Substanzverlust desselben, eine bestimmte harte Basis blieb jedoch erhalten und löste sich erst nach 15 Tagen durch mechanische Bearbeitung mittels einer Bürste.

Versuch II

Bei der Einwirkung der MAA-Diglykolat-Lösung auf pulverisierten Zahnschmelz kam es zu keiner Auflösung des Schmelzes.

Versuch III

Der Einfluß der MAA-Diglykolat-Lösung auf zermahlenen Zahnstein war schon nach 3 Stunden durch ein leichtes Abnehmen des Pulvers ersichtlich. Nach weiteren 24 Stunden trat eine Verringerung um die Hälfte und nach 4 Tagen eine restlose Auflösung durch das MAA-Diglykolat ein.

RESULTATE DER IN VIVO-VERSUCHE

Die Ergebnisse des t- und des Vorzeichen-Textes sind in den folgenden beiden Tabellen niedergelegt. Die Einzelwerte stehen in den Tabellen im Anhang.

Ergebnisse des t-Testes

zwischen handelsübl. Paste im 1. Vierteljahr und Versuchspaste

	a	b	a	b	c	n
	2. Viertelj.	2. Viertelj.	3. Viertelj.	3. Viertelj.	3. Viertelj.	
$\bar{x}$	- 7,6	- 1,7	- 9,0	- 9,9	- 8,6	24
s^2	121,2	26,4	78,3	116,3	68,3	25
s	11,0	5,1	8,9	10,8	8,3	15
$s_{\bar{x}}$	2,2	1,0	2,2	2,5	2,2	17
$t_{1,0\%}$	-	2,8	-	-	-	13
$t_{0,27\%}$	3,3	-	3,6	3,5	3,7	
$t_1 \cdot s_{\bar{x}}$	7,4	2,8	7,9	8,8	8,1	
Sicherung d. Unter- schiedes	++	Ø	++	++	++	

Ø = nicht gesichert

+ = signifikant bei IW 1%

++ = signifikant bei IW 0,27%

Damit kann bei Anwendung des t-Testes das Ergebnis bei allen Versuchspasten, mit Ausnahme der Paste b bei Benutzung im 2. Vierteljahr, als signifikant bei IW 0,27% bezeichnet werden.

Ergebnis des Vorzeichen-Testes

zwischen handelsübl. Paste im 1. Vierteljahr und Versuchspaste

	a	b	a	b	c
	2.Viertelj.	2.Viertelj.	3.Viertelj.	3.Viertelj.	3.Viertelj.
Zahl der Vorzeichen insgesamt	23	25	16	16	13
Zahl der pos. Vorzeichen	4	6	1	2	1
Erwartungswert	11,5	12,5	8	8	6,5
Untere zulässige Zufallsabweichung vom Erw.-Wert	1% -	5,9	-	2,7	1,7
	0,27% 4,1	-	1,8	-	-
Sicherung d. Unterschieds	++	Ø	++	+	+

Ø = nicht gesichert

+

++ = signifikant bei IW 0,27%

Die Ergebnisse des Vorzeichentestes haben im wesentlichen die Resultate des t-Testes bestätigt.

DISKUSSION

Zwischen den Zahnsteinmengen, die nach Benutzung von diglykolathaltigen Pasten und nach Anwendung von handelsüblichen Pasten auf Dica-Dihydrat-Basis ergaben, bestanden signifikante Unterschiede. Die Tatsache, daß die Pasten mit der Mischung aus Maddrell'schem Salz und Calciumpyrophosphat die größte Zahnsteinlösung hervorriefen, wirft die Frage nach dem Einfluß des verwendeten Putzkörpers auf. Die Putzkörper tragen nach meiner Anschauung sehr stark zur Beseitigung des Zahnsteins bei. Nach Untersuchungen von Jaquet (2) ist mit dem Abrasionseffekt der Reinigungseffekt engstens verbunden, d.h., es steigt mit der Abrasionskraft auch die Putzkraft. Leider gibt es zur Zeit keine Meßmethodik, die Abrasionswirkung in vivo zu erforschen. Es wäre aber auch interessant, die Abrasionskraft an bereits extrahierten Zähnen zu erforschen, obwohl diese nach der Extraktion einer gewissen Sprödigkeit und Austrocknung unterworfen sind. Bekanntlich leiden sehr viele, besonders ältere Personen, unter Zahnfleischretraktionen, wobei dann die buccalen Cervicalpartien des Zahnes besonders dem Putzkörper ausgesetzt sind. Bei meinen Versuchen konnte ich zwar keine Defekte feststellen, aber bei jahrelanger Anwendung liegen diese Schäden doch im Bereich der Möglichkeit. Man muß allerdings auch feststellen, daß das Dentin mehr einer traumatischen Schädigung ausgesetzt ist als widerstandsfähigerer Schmelz. Andererseits wird auch oft durch unsachgemäßes und chemisches Entfernen des Zahnsteins die Zahnschmelzsubstanz beschädigt. Diese Schädigung steht jedoch in keinem Verhältnis zu den starken Keildefekten am Zahnhals, wie jeder Zahnarzt bestätigen kann, wohl hervorgerufen durch eine zu starke Putzkörperwirkung der Pasten, zu feste Borsten oder zu intensiven horizontalen Bürstendruck. Wie die Abrasionswirkung der beiden Putzkörper in

der Versuchspaste sich auswirkt, kann erst nach weiterem intensivem Gebrauch in der fortlaufenden Versuchsreihe festgestellt werden. Zur Zeit konnte klinisch kein negativer Befund erhoben werden.

Die Kombinationspaste Monoaethanolamindiglykolat, Calciumpyrophosphat, Maddrell'sches Salz und Zinnfluorid sollte daraufhin geprüft werden, ob die Beimischung einer Fluorverbindung, die ja bekanntlich einen anticariösen Effekt besitzt, einen Einfluß auf die zahnsteinreduzierende Wirkung des Monoaethanolamindiglykolats besitze. In dem Zeitraum dieser Versuchsreihe konnte keine negative Wirkung festgestellt werden.

Bei der Deutung der stat. gesicherten Unterschiede der vorliegenden Versuchsergebnisse müssen weiterhin folgende Gesichtspunkte beachtet werden. Die Tatsache, daß sich bei der Paste b) im ersten Vierteljahr kein deutlicher Unterschied sichern läßt, mag seine Ursache darin haben, daß schlechtere Ausgangsbedingungen vorlagen. Die Probanden haben vielleicht noch die alten Zahnpastentuben verbraucht, auch kann die Auflage, sich 3 x täglich die Zähne zu putzen, sich bei einigen erst allmählich durchgesetzt haben. Auch der Geschmack der Pasten war anfangs etwas scharf und bedurfte einer gewissen Eingewöhnung. Ferner können auch saisonale Einflüsse, da die Versuchsreihe ca. 3/4 Jahr lief, nicht ausgeschlossen werden. So wurde die handelsübliche Paste im 1. Vierteljahr von Januar bis März angewandt. Die Pasten a) und b) von April bis Juni im 2. Vierteljahr, und im 3. Vierteljahr die Paste a), b) und c) (von Juli bis September). Bei zukünftigen Versuchen müßte man, um diese Einflüsse auszuschließen, so vorgehen, daß 1/2 Gruppe im 1. Vierteljahr die handelsübliche Paste und die 2. Hälfte die Versuchspaste erhält. Im 2. Vierteljahr man jedoch umgekehrt verfährt. - Ferner ist der Übungs-

effekt im 2. und 3. Vierteljahr durch die tägliche Zahnpflege nicht auszuschließen.

Bei der Entfernung des Zahnsteins ist die Pflege des Mundes von sehr großer Bedeutung. Das Hauptkontingent der untersuchten Zahnfleischaffektionen war bestimmt durch Zahnsteinablagerungen aufgrund schlechter Zahnpflege (Schmutzpyorrhoe nach Gottlieb). Die topographische Lage der Zahnfleischtasche an sich ist schon ein *Locus minoris resistentiae*. Sie ist sowieso dauernd schädigenden Noxen ausgesetzt und ist infolge mechanischer und bakterieller Einwirkungen immer in einem Stadium der Entzündung. Die Zahnsteinablagerungen üben hierbei einen chronischen Reiz auf das Paradontium, vor allem auf die Tascheninnenwand aus und stehen einer Ausheilung derselben entgegen. Nach der gewissenhaften Entfernung des Zahnsteins heilten fast bei 2/3 der Fälle von Parodontitis marginalis simplex und progressiva die entzündlichen Erscheinungen ab. Das gleiche gilt auch für die ulcerösen Gingivitiden, und diese Erfolge bestätigen somit die Forderung von Kluczka, daß eine gewissenhafte Zahnsteinentfernung im Vordergrund der Behandlung zu stehen hat.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Am Anfang wurde ein kurzer Überblick über die Ätiologie, die Genese, den chemischen Aufbau sowie die Lokalisation des Zahnsteins und der Konkremente gegeben.
2. Die bisherigen Versuche, durch chemische Agentien den Zahnstein zu lösen, wurden kurz erwähnt.
3. Die zahnsteinlösende Wirkung von Monoethanolamindiglykolat, das aufgrund komplexer Bindung aus dem Zahnstein das Calcium herauslöst, wurde untersucht und durch in vivo- und in vitro-Versuche ergänzt.
 - a) Bei der monoethanolamindiglykolathaltigen Zahnpaste mit Maddrell'schem Salz und Calciumpyrophosphat ließ sich der Unterschied mit handelsüblichen Pasten eindeutig sichern. Es war ein deutlicher Rückgang des Zahnsteins vorhanden.
 - b) Dieselbe Pastenmischung ohne Zufügung von Calciumpyrophosphat wies wohl eine Reduktion des Zahnsteins im ersten Vierteljahr auf, jedoch war dieser Unterschied im Gegensatz zum zweiten Vierteljahr nicht signifikant.
 - c) Die Kombinationspaste Monoethanolamindiglykolat, Calciumpyrophosphat, Maddrell'sches Salz und Zinnfluorid ergab eindeutig einen signifikanten Unterschied im Vergleich zu den handelsüblichen Pasten
 - d) Bei 50 in vitro-Versuchen wurden Zahnsteinbrocken, stark mit Zahnstein inkrustierte Zähne sowie pulverisierter Zahnstein der Einwirkung einer 9%-igen Monoethanolamindiglykolat-Lösung ausgesetzt.

Damit wurde die Hypothese, daß zwischen Zahnsteinmengen, die nach Anwendung von diglykolathaltigen Pasten und nach handelsüblichen Pasten bei untersuchten Probanden ermittelt werden, kein Unterschied bestehe, sehr unwahrscheinlich.

ANHANG

Vergleich zwischen den Zahnsteinmengen, die sich im ersten Vierteljahr ergaben nach Benutzung einer handelsüblichen Paste und den Zahnsteinmengen im 2. Vierteljahr nach Anwendung der Versuchspaste a), die Monoaethanol-aminindiglykolat, Maddrell'sches Salz und Calciumpyrophosphat enthält (Zusammensetzung s. S. 7 f.).

Tabelle 1

Patient	1. Viertelj. handelsübl. Paste	2. Viertelj. Paste a	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	23	14	- 9	- 1,4	1,96
2	24	23	- 1	+ 6,6	43,56
3	13	2	-11	- 3,4	11,56
4	16	17	+ 1	+ 8,6	73,96
5	18	7	-11	- 3,4	11,56
6	58	43	-15	- 7,4	54,76
7	14	10	- 4	+ 3,6	12,96
8	23	9	-14	- 6,4	40,96
9	14	3	-11	- 3,4	11,56
10	4	15	+11	++ 18,6	345,96
11	24	44	+20	+ 27,6	761,76
12	14	12	- 2	+ 5,6	31,36
13	38	16	-22	- 14,4	207,36
14	42	11	-31	- 23,4	547,56
15	25	10	-15	- 7,4	54,76
16	9	2	- 7	+ 0,6	0,36
17	60	39	-21	- 13,4	179,56
18	37	14	-23	- 15,4	237,16
19	8	5	- 3	+ 4,6	21,16
20	6	3	- 3	+ 4,6	21,16
21	6	1	- 5	+ 2,6	6,76
22	3	3	0	+ 7,6	57,76
23	20	6	-14	- 6,4	40,96
24	2	2	0	+ 7,6	57,76
25	8	7	+ 1	+ 3,6	73,96
Durchschnitt	20,3	12,7	- 7,6	Summe:	2908,20

$$s^2 = \frac{29,08,20}{24} = 121,17$$

Vergleich zwischen den Zahnsteinmengen, die sich im ersten Vierteljahr ergaben bei der Benutzung einer handelsüblichen Paste und der Zahnsteinmengen im 2. Vierteljahr nach Anwendung der Versuchspaste b), die Monoaethanolamindiglykolat und Maddrell'sches Salz enthält (Zusammensetzung S. 8).

Tabelle 2

Patient	1. Viertelj. handelsübl. Paste	2. Viertelj. Paste b	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	12	4	- 8	- 6,3	39,69
2	27	28	+ 1	+ 2,7	7,29
3	6	3	- 3	- 1,3	1,69
4	12	8	- 4	- 2,3	5,29
5	9	3	- 6	- 4,3	18,49
6	3	12	+ 9	+10,7	114,49
7	11	1	-10	- 8,3	68,89
8	8	8	0	+ 1,7	2,89
9	11	7	- 4	- 2,3	5,29
10	6	2	- 4	- 2,3	5,29
11	15	23	+ 8	+ 9,7	94,09
12	23	28	+ 5	+ 6,7	44,89
13	60	57	- 3	- 1,3	1,69
14	6	3	- 3	- 1,3	1,69
15	5	6	+ 1	+ 2,7	7,29
16	14	13	- 1	+ 0,7	0,49
17	23	34	+11	+12,7	161,29
18	21	13	- 8	- 6,3	39,69
19	7	3	- 4	- 2,3	5,29
20	3	1	- 2	- 0,3	0,90
21	4	3	- 1	+ 0,7	0,49
22	12	8	- 4	- 2,3	5,29
23	4	2	- 2	- 0,3	0,90
24	6	3	- 3	- 1,3	1,69
25	21	15	- 6	- 4,3	18,49
26	10	6	- 4	- 2,3	5,29
Durchschnitt	13,0	11,3	- 1,7	Summe: 658,76	
				$s^2 = \frac{658,76}{25} = 26,35$	

Vergleiche der Zahnsteinmengen, die sich im dritten Vierteljahr ergaben bei der Benutzung der Versuchspaste a) im Vergleich zu den Zahnsteinmengen handelsüblicher Paste im 1. Vierteljahr.

Tabelle 3

Patient	1. Viertelj. handelsübliche Paste	3. Viertelj. Paste a	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	12	1	-11	- 2	4
2	27	7	-20	-11	121
3	6	7	+ 1	+10	100
4	12	3	- 9	0	0
5	3	2	- 1	+ 8	64
6	8	4	- 4	+ 5	25
7	6	1	- 5	+ 4	16
8	15	7	- 8	+ 1	1
9	60	25	-35	-26	676
10	5	1	-4	+ 5	25
11	23	16	- 7	+ 2	4
12	27	10	-17	- 8	64
13	21	12	- 9	0	0
14	3	2	- 1	+ 8	64
15	12	4	- 8	+ 1	1
16	10	4	- 6	+ 3	9
Durchschnitt	15,6	6,6	- 9,0	Summe: 1174	

$$s^2 = \frac{1174}{15} = 78,3$$

Vergleich zwischen den Zahnsteinmengen im dritten Vierteljahr nach Benutzung der Versuchspaste b) und Zahnsteinmengen im 1. Vierteljahr nach Anwendung einer handelsüblichen Paste.

Tabelle 4

Patient	1. Viertelj. handelsübl. Paste	3. Viertelj. Paste b	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	23	7	- 16	- 6,1	37,21
2	16	12	- 4	+ 5,9	34,81
3	18	4	- 14	- 4,1	16,81
4	14	4	- 10	- 0,1	0,01
5	23	3	- 20	- 10,1	102,01
6	11	8	- 3	+ 6,9	47,61
7	14	1	- 13	- 3,1	9,61
8	4	2	- 2	+ 7,9	62,41
9	14	15	+ 1	+ 10,9	118,81
10	42	2	- 40	- 30,1	906,01
11	9	2	- 7	+ 2,9	8,41
12	60	60	0	+ 9,9	98,01
13	37	12	- 25	- 15,1	228,01
14	8	2	- 6	+ 3,9	15,21
15	3	5	+ 2	+ 11,9	141,61
16	20	4	- 16	- 6,1	37,21
17	2	2	0	+ 3,9	15,21
18	7	1	- 6	+ 3,9	15,21
Durchschnitt	18,1	8,1	- 9,9	Summe: 1976,98	

$$s^2 = \frac{1976,98}{17} = 116,29$$

Vergleich zwischen den Zahnsteinmengen, die sich im 3. Vierteljahr nach Benutzung der Versuchspaste c), die zusätzlich noch Zinnfluorid (SnF_2) enthält, und den Zahnsteinmengen nach Anwendung einer handelsüblichen Paste.

Tabelle 5

Patient	1. Viertelj. handelsübl. Paste	3. Viertelj. Paste c	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	24	11	- 13	- 4,4	19,36
2	13	9	- 4	+ 4,6	21,16
3	58	30	- 28	-19,4	376,36
4	11	3	- 8	+ 0,6	0,36
5	24	14	- 10	- 1,4	1,96
6	25	6	- 19	-10,4	108,16
7	6	2	- 4	+ 4,6	21,16
8	14	5	- 9	- 0,4	0,16
9	7	1	- 6	+ 2,6	6,76
10	6	4	- 2	+ 6,6	43,56
11	4	4	0	+ 8,6	73,96
12	4	1	- 3	+ 5,6	31,36
13	6	8	+ 2	+10,6	112,36
14	21	4	- 17	- 8,4	70,56
Durchschnitt	15,9	7,3	- 8,6	Summe :	887,24

$$s^2 = \frac{887,24}{13} = 68,25$$

LITERATUR-VERZEICHNIS

1. Briedis, Biruda Zur Genese des Zahnsteins. Vergl. Untersuchungen zwischen Zahnstein und Tonsillenförfpfen, Med.Diss. Hamburg 1948.
2. Jaquet, A. Abrasionswirkung verschiedener Zahnbürsten und Zahnpasten. Verl. P. Haupt, Bern 1953.
3. Harnisch, H. Zur Ätiologie und Therapie der Parodontose. Zahnärztl. Welt 2 : 4, 1948.
4. Harndt, E. Parodontis und Parodontose. Verl. Carl Hanser, München 1950.
5. Kantorowicz, A. Handwörterbuch der gesamten Zahnheilkunde, Bd. IV, 3232.
6. Kluczka, J. Exogene und endogene Faktoren bei der Ätiologie der Parodontose. Zahnärztl. Welt 5 : 105, 1951.
7. Kluczka, J. Die Leicht- und Ausheiltherapie der Parodontose. Zahnärztl. Rundschau 60 : 464, 1951.
8. Koller, S. Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Verlag v. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1940.
9. Kuck, M. Gedanken über das funktionelle Moment im Kauorgan bei der Parodontose. Zahnärztl. Welt 5 : 103.
10. Lay, W. Experimentelle Untersuchungen von Mitteln zur Zahnsteinentfernung unter besonderer Berücksichtigung des Wirkstoffes "Haase". Med. Diss., Mainz 1959.

11. Lehr, W. Die Nebenwirkung der handelsüblichen Präparate und Tinkturen zur Beseitigung der supragingivalen Zahnauflagerungen auf dem Schmelz unserer Zähne.
D. Z. W. 42 : 56, 1939.
12. Maag, H. H. Die Lehre von der Zahnsteinbildung im Deutschen zahnärztlichen, medizinischen und naturwissenschaftlichen Schrifttum des 19. Jahrhunderts.
Med. Diss., Frankfurt/M., 1953.
13. Mathis, H. Die sog. Paradontose.
Verl. Urban & Schwarzenberg, Wien 1948, S. 264-271.
14. Mühlhaus, R. Untersuchungen über den strukturellen Aufbau des Zahnsteins und über ein zahnsteinlösendes Mittel.
Med. Diss., Bonn 1950.
15. Miller, W. D. Lehrbuch der konservierenden Zahnheilkunde.
Verl. G. Thieme, Leipzig, 4. Aufl., S. 383-385.
16. Mombert, W., zitiert nach H. H. Maag.
17. Näslund, C. Studies of Tartarformation. Acta path. et microbiol. Scandinav. 3 : 637, 1926.
18. Pfengle, O. und Pietruck, Chr. Zahnsteinlösende Zahnreinigungsmittel, Patentschrift Nr. 940/185, Klasse 30 h, Gruppe 13 a.
19. Prinz, H. Die Entstehung des Zahnsteins.
The Dental Cosmos 3 : 321, 1921.
20. Robinson, J., zitiert nach H. H. Maag.

21. Rosenthal, B. und Heyemann, P. Der Zahnstein, seine Entstehung und Bekämpfung vom physikalischen-chem. Gesichtspunkt aus. D. M. f. Z. 22 : 834, 1925.
22. Rebel, H. H. Konservierende Zahnheilkunde. Verl. C. Hanser, München, 2. Aufl. 1947, S. 530.
23. Scheibe, B. Der Zahnstein und seine Bekämpfung mit Mundpflegemitteln unter besonderer Berücksichtigung eines neuen Mittels, "Kalobren". Med. Diss., Leipzig 1950.
24. Türkheim, H. Untersuchungen über das Zahnsteinlösende Vermögen der gebräuchlichen Zahnpasten. Z. R. 33 : 325, 1924.
25. Urbantschitsch, H. H. Calculus dentalis supragingivalis, Genese, Pathologie und Therapie. Z. f. Stomatologie, 1933, 31 : 235, 272.
26. Voßnacker, H. Deutsche dent. Zeitschrift, 6 : 233-236, 1952.
27. Wende, D. Über das Problem der Zahnsteinentfernung mit chem. Mitteln unter besonderer Berücksichtigung eines neuen Mittels, Triäthanolamindiglykolat. Med. Diss., Mainz 1961.

Herrn Professor Dr. J. Kluczka möchte ich für die Überlassung des Themas und die freundliche Anleitung bei den Versuchen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Gleichfalls zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Professor Dr. Dr. S. Koller, Direktor des Institutes für med. Statistik in Mainz, für seine Unterstützung bei der statistischen Auswertung der Messungsreihen.

LEBENS LAUF

Als Sohn des Zahnarztes Dr. Ernst Gerber und dessen Ehefrau Grete Gerber, geb. Los, wurde ich am 4.7.1931 in Wiesbaden-Biebrich geboren.

Ostern 1937 kam ich zur Volksschule in Wiesbaden-Biebrich. Mit 10 Jahren wurde ich Schüler der Gutenberg-Oberschule zu Wiesbaden, die ich bis zur mittleren Reife besuchte. Die drei Oberklassen und das Abitur absolvierte ich an dem Oranien-Realgymnasium zu Wiesbaden.

Im Herbst 1954 entschloß ich mich zum Studium der Zahnheilkunde an der Goethe-Universität zu Frankfurt am Main und bestand dort im Oktober 1955 die zahnärztliche Vorprüfung. Am 28.4.1959 wurde mir, ebenfalls in Frankfurt am Main, die Approbation als Zahnarzt zuerkannt.

Anschließend trat ich in die väterliche zahnärztliche Praxis ein, wo ich bis zur Gegenwart tätig bin.

